

气相质子转移反应中热化学和动力学的关系

冯万勇

(美国俄亥俄州立大学化学系, 哥伦布 43210-1173)

摘要 质子键合的分子簇的离子-分子反应中的热化学和动力学关系的考察结果表明: 对于非烷基键闭的分子簇, 如 $(C_2H_5OH)_nH^+$ ($n=1-3$) 和 $(CH_3OH)_3H^+$, 与中性碱 B 的质子转移反应, 属快速反应, 其反应效率 r 是由总反应的自由能变化 $\Delta_r G_m^\circ$ 控制, 而与反应过渡态的本质无关; 那些反应可能存在两个中间体, 因电子转移导致质子从分子簇内部转移到中性碱, 进而导致二个或三个溶剂分子的直接蒸发; 烷基键闭的质子键合的二聚体, 如 $(CH_3CN)_2H^+$, $(CH_3OCH_3)_2H^+$, $(CH_3COCH_3)_2H^+$ 和 $(CH_3COOCH_3)_2H^+$, 与中性碱的质子转移反应, 其效率远小于 1, 与总反应的 $\Delta_r G_m^\circ$ 无关。

关键词: 质子键合的分子簇, 离子-分子反应, 反应效率 r , 总反应的自由能变化 $\Delta_r G_m^\circ$

一个质子与几个分子的结合, 即质子键合的分子簇 (proton bound cluster) 的性质有助于洞察物质从气相到液相的过渡, 认识在大气同温层及对流层中存在的质子键合的离子。近年来, 质子键合的分子簇的离子-分子反应的研究已引起了相当的注意^[1-11], 对于二、三聚体, 一般的反应特征已观察到^[5-11]: 反应通道随中性碱 B 的质子亲和力 PA 或气相碱性 GB 的增加而变化, 反应从结合反应, 通过逐步的取代反应, 到质子转移反应, 那些质子转移反应伴随着二、三个溶剂分子的蒸发, 反应快慢取决于分子簇的结构, 对于那些反应的内生性质, 仍还缺乏深入的研究。

电荷转移及简单分子的质子转移反应中热化学和动力学的关系研究已表明^[12-14]: 离子-分子快反应的反应效率 r 是由总反应的热化学 ($\Delta_r G_m^\circ$ 或 K) 决定, 而不被反应中间体的性质所抑制, 反应具有单阱势能面特征。另一方面, 离子-分子慢反应, 其反应效率通常远小于 1, 反应速率取决于活化络合物的性质^[15-18]。本文将文献测定的反应速率常数及质子转移反应的分支比, 通过简单的计算, 得出反应效率及平衡常数, 进而讨论那些质子转移反应的热化学和动力学的关系, 并对快速反应的机制提出一假设。

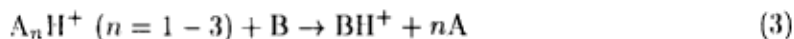
1 基本原理

Mcot-Ner^[14] 已提出了一个内生离子-分子快反应的一般定义:

$$r_f + r_r = 1 \quad (1)$$

$$r = \frac{K}{1 + K} \quad (2)$$

式中 r_f 、 r_r 分别为正、逆反应的效率, 本文所涉及到的分子簇与中性碱的质子转移反应:



1996-02-09 收到初稿, 1996-06-10 收到修改稿。

伴随着溶剂分子 A 的蒸发. 热化学的比较已指出^[9], 尽管中性二聚体的蒸发已在单分子反应中观察到^[19-20], 但在该反应条件下, 这一过程并不伴有中性二、三聚体的产生. 反应 (3) 式的效率由下式计算:

$$r = \frac{k_{\text{exp}}}{k_c} \cdot B_r \quad (4)$$

B_r 为质子转移反应的分支比, k_c 为离子-分子碰撞速率常数, 由参数化的表达式计算^[21]. 反应的平衡常数 K 是通过在 300 K 时总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \quad (5)$$

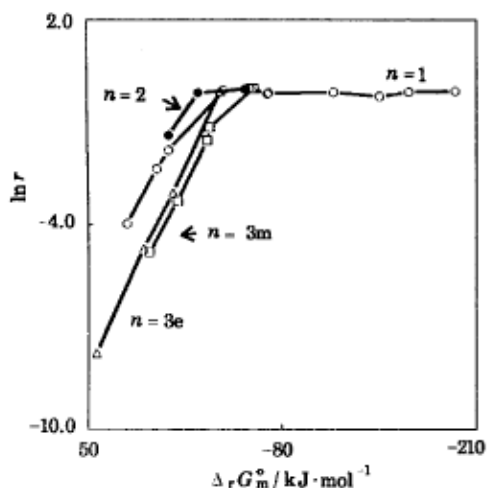


图 1 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1,2,3e$) + B 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ ($n=3m$) + B 的质子转移反应中反应效率 $\ln r$ 随总反应的自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的变化关系

Fig.1 Natural logarithmic plot of reactivity efficiency $\ln r$ as a function of the reaction free energy changes $\Delta_r G_m^\ominus$ in the proton transfer reactions: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1,2,3e$) + B and $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ ($n=3m$) + B

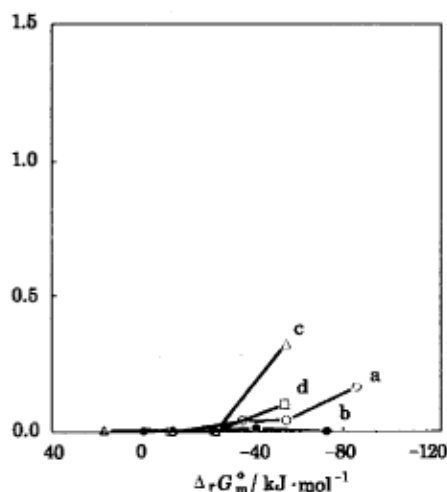


图 2 A_2H^+ + B 的质子转移反应中反应效率 r 随反应的总自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$ 关系

Fig.2 Reactivity efficiency r as a function of the reaction free energy changes $\Delta_r G_m^\ominus$ for the proton transfer reactions: A_2H^+ + B;
a) $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}^+$,
b) $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_2\text{H}^+$,
c) $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2\text{H}^+$,
d) $(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)_2\text{H}^+$

2 结果及讨论

引自文献^[5,7,9,10]及进一步计算,表 1-2 列出了 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1-3$) + B 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ + B 四个反应体系的 r 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 等值. 可看出: 反应效率随中性碱的 PA 及 GB 的升高而升高, 同时也随反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的降低、 K 的增大而升高. 当 $\Delta_r G_m^\ominus$ 升至某一定值时, r 达到 1, 且不再随 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的进一步降低而变化, 如图 1 所示. 且 n 值不同时, 反应发生时的 GB 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值均不同, 从 $n=1$ 到 2,3, 反应发生的 GB 值增加, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ 出现在近似相等的 GB 值. 在 r 达到 1 前, $\ln r$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间呈线性关系, 拟合结果如下 (拟合的相关系数为 0.999):

$$\begin{aligned}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{H}^+ &: \ln r = -0.0837\Delta_r G_m^\ominus - 1.84 \\(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{H}^+ &: \ln r = -0.0956\Delta_r G_m^\ominus - 3.33 \\(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+ &: \ln r = -0.0956\Delta_r G_m^\ominus - 3.82\end{aligned}$$

同时, 不同 n 值时, 在反应达单位效率时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值不一样, $n=1$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -36.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH_3COCH_3) 时 r 达到 1; $n=2$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -37.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Me_2NH) 时 r 已达到 1; $n=3$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -33.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Et_3N) 时 r 达到 1. 当 $r=1$ 时, 表明了反应已为效率, 即每一次离子 - 分子的碰撞对反应均是有效的, 这与通常观察到的快反应的情况是相似的^[13,14]. 以上结果表明, 尽管在不同 n 值时, 质子转移反应发生及达到单位效率时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值不同, 但均具有相似的变化趋势, 反映了这些反应具有相似的反应机制, 反应效率是由总反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 所决定.

表 1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1-3$) + B 的质子转移反应在 300 K 时的动力学和热化学

Table 1 Kinetics and thermochemistry for proton transfer reactions of ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1-3$) with A series of base molecules at 300 K

B	PA $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	GB $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	n	k_{exp} $(10^{-9} \text{ cc}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	k_c	r	Branching Ratio	$\Delta_r H_m^\ominus$ PT $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H_m^\ominus$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	K
CH_3OH	761.1	728.4	1	0.67	2.11	0.019	0.06	+26.8	+25.5	3.60×10^{-5}
CH_3CHO	780.7	747.3	1	1.50	2.83	0.095	0.18	+7.1	+6.7	0.07
CH_3CN	789.1	755.6	1	2.14	3.88	0.165	0.30	-0.4	-0.8	1.40
CH_3COCH_3	803.7	769.0	1	2.78	2.90	0.959	1.00	-42.3	-36.4	2.18×10^6
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	839.7	803.7	1	2.12	2.05	1.034	1.00	-51.9	-53.1	1.79×10^9
NH_3	853.5	818.4	1	1.97	2.24	0.879	1.00	-65.7	-64.4	1.66×10^{11}
CH_3NH_2	895.8	860.6	1	1.73	1.87	0.925	1.00	-107.9	-106.7	3.79×10^{18}
Me_2NH	923.0	890.4	3	1.46	1.60	0.0004	0.0005	+115.9	+44.8	1.60×10^{-8}
			1	1.32	1.61	0.82	1.00	-134.7	-136.4	5.64×10^{23}
			2	1.28	1.40	0.256	0.28	-0.8	-37.7	3.61×10^6
Me_3N	941.8	909.2	3	1.16	1.32	0.009	0.01	+88.7	+15.1	2.38×10^{-3}
			1	1.35	1.44	0.938	1.00	-154.0	-155.2	1.07×10^{27}
			2	1.17	1.23	0.904	0.95	-19.7	-56.5	6.85×10^9
Et_3N	971.9	939.3	3	1.07	1.14	0.047	0.05	+69.9	-3.8	4.53
			1	1.55	1.61	0.963	1.00	-184.1	-185.4	1.88×10^{12}
			2	1.32	1.31	1.00	1.00	-49.8	-86.6	1.21×10^{15}
			3	1.20	1.19	0.95	0.95	+39.7	-33.9	7.97×10^5

a) The thermochemistry of clustering reactions: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{n-1}\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$, $\Delta_r H_m^\ominus = -787.8, -134.3, -89.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -754.0, -98.7, -52.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectively from $n=1$ to 3; b) All the experimental values quoted from reference 8.

通常, 在忽略熵变的情况下, 即 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus$, 大多数离子 - 分子反应是一个放热过程, 反应前后的分子数变化为零, 如电荷转移及质子转移反应^[13,14]. 但是, 一些双分子交换反应仍涉及到有意义的本质上的熵变化, 即使很小的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 对高温下的反应具有相当意义的影响, 一个吸热反应仍能在碰撞速率下进行, 这在近年来已引起了相当的争议^[23], 一个“熵驱动的质子转移反应 (entropy driven proton transfer reaction)” 已提出^[15,23], 正熵变化而驱动吸热反应可在碰撞速率下进行. 近年来对质子键合的分子簇的研究^[5,6,8,9,11] 清楚地证明了因二、三个溶剂分子的蒸发而伴有显著的熵增, 这驱动着吸热反应在碰撞速率下进行. 如 $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ 与 Me_2NH 的反应, 三个 CH_3OH 分子的蒸发相伴 $233.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的熵增, 反应吸热, 但 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是降低的.

Bohme 等人^[13] 早期已观察到 CO, CO₂ 等分子的质子转移快反应中两个渐近行为:

$$r_f = \frac{k_{\text{exp}}}{k_c} = \exp(-G_a/RT) \quad (6)$$

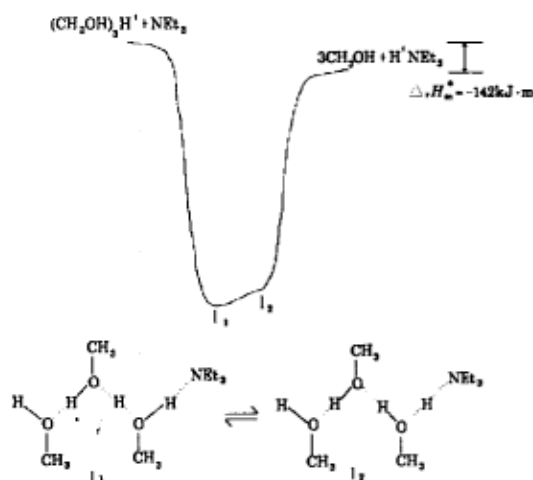


图 3 (CH₃OH)₃H⁺ 与 Et₃N 的质子转移反应的势能面模型

Fig.3 Single-well potential energy surface for the proton transfer reaction of proton bound methanol trimer with triethylamine

当 $\Delta_r G_m^\circ < -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, $G_a = 0$, $r_f = 1$; 当 $\Delta_r G_m^\circ > 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, $G_a = \Delta_r G_m^\circ$, $\ln r_f = -1.68 \Delta_r G_m^\circ$; $\Delta_r G_m^\circ < 10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时开始出现质子转移反应. 而在 (C₂H₅OH)_nH⁺ 和 (CH₃OH)₃H⁺ 的反应中, 因溶剂蒸发而导致熵增的影响, $\Delta_r G_m^\circ$ 变得更正时质子转移反应已出现且达单位效率. 很明显, 焓效应在这两类不同的反应中是不同的, CO、CO₂ 等的熵变来源于双原子、多原子分子及离子的转动, 其在 -24.3 至 $10.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的范围. 而 (C₂H₅OH)_nH⁺ 反应的熵变来自分子的构象、分子间氢键及离子氢键的变化, 如在 (C₂H₅OH)_nH⁺ + Me₂NH 反应引起的 $\Delta_r S_m^\circ$ 从 $n=1 \sim 3$ 依次为 $5.4, 122.6, 245.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $n=2, 3$ 时的熵变对反应具有相当意义的影响. 从 Meot-Ner 提出的表达式 (2) 可知: $\Delta_r G_m^\circ = 0$ 时, $r_f = 0.5 (K=1)$, 而目前的结果是, 当 $\Delta_r G_m^\circ = 0$ 时, $n=1$ 则 $r_f = 0.16$; $n=3$ 则 $r_f = 0.04$, 可看出两个结果是明显的不同, 前者的基础是电荷转移快反应, 焓变仅在 -21.8 至 $23.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 范围. 可见, 焓变影响到反应的动力学, 及总反应的 $\Delta_r G_m^\circ$.

表 3 列出了 (CH₃CN)₂H⁺、(CH₃OCH₃)₂H⁺、(CH₃COCH₃)₂H⁺ 和 (CH₃COOCH₃)₂H⁺ 与一系列碱分子的反应. 结果表明反应效率随中性碱的 PA、GB, $\Delta_r G_m^\circ$ 及 K 变化很小, 如图 2. 即使在 $\Delta_r G_m^\circ$ 很小时, r 仍然很低, 如 (CH₃COOCH₃)₂H⁺ + Et₃N 的反应, 虽然 $\Delta_r G_m^\circ$ 达 $58.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, r 仅为 0.10. 且 r 随 $\Delta_r G_m^\circ$ 的降低有所升高、不变或降低, 并不呈现出规律性, 这是典型的慢反应, 反应可能需要克服一中心能垒^[7]. 对于非烷基锁闭、烷基锁闭的二大类分子簇的反应差别, 可能反映在它们不同的结构中^[7], 如在 (C₂H₅OH)_nH⁺ ($n=2, 3$) 的反应中, 中性碱进攻氧原子边缘的氢原子, 而不是位于中心的质子. 而在 (CH₃CN)₂H⁺ 的反应中, 中性碱仅能进攻位于中心的质子, 在反应坐标上要经过一能垒, 从而使反应变慢. 对慢反应的研究

究将期待用 RRKM 理论对过渡态进行处理, 及实验上测定不同温度下的正、逆反应的速率常数及活化能。

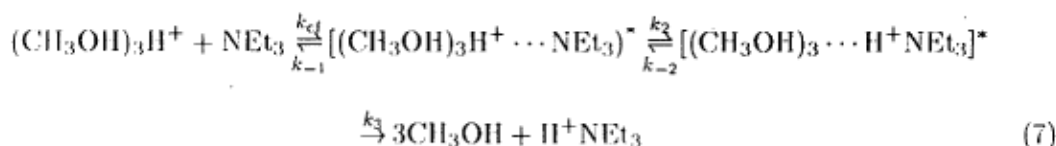
表 2 (CH₃OH)₃H⁺+B 的质子转移反应在 300 K 时的动力学和热化学

Table 2 Kinetics and thermochemistry for proton transfer reactions of (CH₃OH)₃H⁺ with A series of base molecules at 300 K

B	PA kJ·mol ⁻¹	GB kJ·mol ⁻¹	k_{exp} (10 ⁻⁹ cc·mole ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_c	r	Branching Ratio PT	$\Delta_r H_m^*$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r G_m^*$ kJ·mol ⁻¹	K
C ₂ H ₅ NH ₂	907.9	872.4	1.27	1.54	0.008	0.01	+78.2	+11.3	0.01
Me ₂ NH	923.0	890.4	1.29	1.41	0.037	0.04	+63.2	-6.7	14.6
Me ₃ N	941.8	909.2	1.43	1.23	0.221	0.19	+44.4	-25.5	2.78×10 ⁴
Et ₂ NH	945.2	910.9	1.38	1.35	0.327	0.32	+41.0	-27.2	5.44×10 ⁴
Et ₃ N	971.9	939.3	1.34	1.30	1.027	0.996	-14.2	-55.6	4.90×10 ⁹

a) The thermochemistry of clustering reactions: H⁺+3CH₃OH→(CH₃OH)₃H⁺, $\Delta_r H_m^* = -986.2$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_r G_m^* = 883.7$ kJ·mol⁻¹; b) Values of PA and GB for the neutral bases are quoted from reference 22; c) All the experimental values quoted from reference 5.

在非烷基锁闭的快反应中, 可能涉及到反应中间体内的质子交换 (proton switch). H⁺ 从中心转移到边缘, 进而转移到中性碱, 同时伴随着二、三个溶剂分子的直接蒸发. 基于这一假设, 图 3 表示了 (CH₃OH)₃H⁺ 与 Et₃N 的反应, 假定反应仅一质子转移通道及经过一单阱势能面, (CH₃OH)₃H⁺ 与 Et₃N 以碰撞速率 k_{cf} 形成中间体 I₁, 因在氧原子上电子的转移而导致 H⁺ 从中心迁移到边缘, 形成中间体 I₂, 由于 O···H···O 的键能比 O···H···N 强, 从而 I₂ 的能量比 I₁ 有所升高, I₂ 进一步反应变成产物, 此步为速率决定步骤, I₁ 与 I₂ 之间存在化学平衡:



反应速率为: $dc_{\text{H}^+\text{NEt}_3}/dt = k_3 c_{I_2}$, 对 I₁ 及 I₂ 采用稳态处理, 得

$$\frac{dc_{\text{H}^+\text{NEt}_3}}{dt} = \frac{k_2 k_3 k_{cf} c_{(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+} \cdot c_{\text{NEt}_3}}{k_1 k_{-2} + k_1 k_3 + k_2 k_3}$$

因而

$$k_f = \frac{k_2 k_3 k_{cf}}{k_1 k_{-2} + k_1 k_3 + k_2 k_3} = \frac{k_{cf}}{\frac{k_{-1}}{k_3} \cdot \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot \frac{k_{-1}}{k_2} + 1} \quad (8)$$

这是一个无能垒的快反应, 其逆反应仍以相似的方式进行, 三个 CH₃OH 分子与 H⁺NEt₃ 以逆向碰撞速率 k_{cr} 形成 I₂ (唯象假定, 由于 4 个分子及离子碰在一起的几率非常小), 最后一步为速率决定步骤, 相同的处理后得逆向反应的速率常数 k_r 为:

$$k_r = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{cr}}{k_3 k_2 + k_3 k_{-1} + k_{-2} k_{-1}} \quad (9)$$

由于平衡常数 $K = k_f/k_r$, 得:

$$\frac{k_{-1}}{k_3} = \frac{k_2 k_{cf}}{k_2 k_{cr} K} \quad (10)$$

将 (10) 式代入 (8) 式, 得:

$$k_f = \frac{k_{cf}}{\frac{k_{cf}}{k_{cr}} \cdot \frac{1}{K} + \frac{k_{-1}}{k_2} + 1} \quad (11)$$

由于 I_1 与 I_2 之间的转变很快, 故可假定 $k_2 \gg k_{-1}$, $k_{-1}/k_2 \approx 0$ 得:

$$k_f = \frac{k_{cf}}{\frac{k_{cf}}{k_{cr}} \cdot \frac{1}{K} + 1} \quad (12)$$

$$r_f = \frac{k_f}{k_{cf}} = \frac{1}{\frac{k_{cf}}{k_{cr}} \cdot \frac{1}{K} + 1} \quad (13)$$

明显地, k_{cf} 、 k_{cr} 均是在一定温度下不随反应具体过程而变的常数, 因而 k_f 或 r_f 独特地由平衡常数 K 或 $\Delta_r G_m^\ominus$ 所决定. 当 K 增大, 即 $\Delta_r G_m^\ominus$ 减小到一定值时, r_f 等于 1; 当 K 变得很大时, $k_{exp} = k_f = k_{cf}$, r 不随 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的增大而改变. 以 $(CH_3OH)_3H^+ + Et_3N$ 反应为例, 其 $K = 4.9 \times 10^{-9}$, 由于 k_{cf}/k_{cr} 值在 1 范围变化不会太大 (15% 之内)^[14], 由 (13) 式得 $k_f = 1.30 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 与实验值 $k_{exp} = 1.34 \times 10^{-9} \text{cc} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 非常接近, 说明这一机制假设是基本合理的.

表 3 $A_2H^+ + B$ 的质子转移反应在 300 K 时的动力学和热化学,
 $A = CH_3CN, CH_3OCH_3, CH_3COCH_3, CH_3COOCH_3$

Table 3 Kinetics and thermochemistry for proton transfers of A_2H^+ with A series of base molecules at 300 K, where $A = CH_3CN, CH_3OCH_3, CH_3COCH_3, CH_3COOCH_3$

B	PA kJ·mol ⁻¹	GB kJ·mol ⁻¹	k_{exp} (10 ⁻⁹ cc·mole ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_c (10 ⁻⁹ cc·mole ⁻¹ ·s ⁻¹)	r	Branching Ratio PT	$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	K
A=CH ₃ CN									
CH ₃ NH ₂	895.8	860.6	0.75	1.70	0.002	0.004	-17.2	-10.9	78.4
Me ₂ NH	923.0	890.4	0.83	1.43	0.041	0.07	-10.0	-40.6	1.17 × 10 ⁷
Me ₃ N	941.8	909.2	0.78	1.25	0.042	0.067	-28.9	-59.4	2.22 × 10 ¹⁰
Et ₃ N	971.9	939.3	0.91	1.35	0.162	0.24	-59.0	-89.5	3.90 × 10 ¹⁵
A=CH ₃ OCH ₃									
CH ₃ NH ₂	895.8	860.6	0.30	1.67	0.004	0.02	+36.4	+2.1	0.43
Me ₂ NH	923.0	890.4	0.18	1.40	0.008	0.06	+9.2	-27.6	6.43 × 10 ⁴
Me ₃ N	941.8	909.2	0.03	1.23	0.014	0.58	-9.6	-46.4	1.22 × 10 ⁸
Et ₃ N	971.9	939.3	0.03	1.31	0.002	0.07	-39.7	-76.6	2.15 × 10 ¹³
A=CH ₃ COCH ₃									
CH ₃ NH ₂	895.8	860.6	1.09	1.63	0.007	0.01	+53.1	+19.2	4.45 × 10 ⁻⁴
Me ₂ NH	923.0	890.4	0.96	1.35	0.007	0.01	+25.9	-10.5	66.3
Me ₃ N	941.8	909.2	0.97	1.18	0.003	0.004	+7.1	-29.3	1.26 × 10 ⁵
Et ₃ N	971.9	939.3	1.03	1.24	0.324	0.39	-23.0	-59.4	2.22 × 10 ¹⁰
A=CH ₃ COOCH ₃									
Me ₂ NH	923.0	890.4	0.25	1.34	0.002	0.01	+28.9	-9.6	47.4
Me ₃ N	941.8	909.2	0.17	1.15	0.004	0.03	+10.0	-28.5	9.0 × 10 ⁴
Et ₃ N	971.9	939.3	0.29	1.17	0.10	0.41	-20.1	-58.5	1.58 × 10 ¹⁰

a) The thermochemistry of clustering reactions: $H^+ + 2A \rightarrow A_2H^+$, $\Delta_r H_m^\ominus = -912.2, -932.2, -948.9, 951.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -849.8, -862.7, -879.9, -880.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, for $A = CH_3CN, CH_3OCH_3, CH_3COCH_3, CH_3COOCH_3$ respectively; b) All the experimental values quoted from reference 7 and 10.

3 结论

小尺寸的质子键合的分子簇与中性碱的质子转移反应的热化学与动力学的关系考察表明： $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1-3$) 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ 的反应是快反应，反应效率是由 $\Delta_r G_m^\circ$ 或 K 所控制，而与反应过渡态的本质无关，焓变对反应动力学具有相关意义的影响。一个反应机制假设在两个反应中间体因质子交换而导致二、三个溶剂分子的直接蒸发。对于 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCH}_3)_2\text{H}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)_2\text{H}^+$ 的反应，它们的反应效率远小于 1，其与 $\Delta_r G_m^\circ$ 或 K 基本无关。

参 考 文 献

- 1 Viggiano A A, Dale F, Paulson J F. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88**:2469
- 2 Hierl P M, Ahrens A F, Henchman M, et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1988**, **85**:37
- 3 Honma K, Sunderlin L S, Armentrout P B. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1992**, **117**:237
- 4 Castleman Jr A W, Wei S. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, **45**:685
- 5 Feng W Y, Iraqi M, Lifshitz C. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:3510
- 6 Feng W Y, Lifshitz C. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:3658
- 7 Feng W Y, Goldenberg M, Lifshitz C. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1994**, **5**:695
- 8 Feng W Y, Lifshitz C. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, **149/150**:13
- 9 Feng W Y, Lifshitz C. *J. Mass Spectrom.*, **1995**, **30**:1179
- 10 Feng W Y, Ling Y, Lifshitz C. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:35
- 11 Feng W Y, Lifshitz C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**:11548
- 12 Bohme D, Mackay G I, Schiff H I. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**:4976
- 13 Sieck L W, Meot-Ner(Mautner) M. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**:3646
- 14 Meot-Ner(Mautner) M. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**:6580
- 15 Olmstead W N, Brauman J I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**:4219
- 16 Sumner J A, Kebarle P. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**:4010
- 17 Meot-Ner(Mautner) M, Smith S C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**:862
- 18 Cho Y J, Linde S R V, Zhu L, et al. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**:8275
- 19 Feng W Y, Lifshitz C. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:6075
- 20 Lifshitz C, Feng W Y. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, **146/147**:223
- 21 Su T, Chesnavich W J. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **76**:5182
- 22 Lias S G, Liebman J F, Levin R D. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **1984**, **13**:695
- 23 Henchman M. In *Structure, Reactivity and Thermochemistry of Ions*. Ausloos P, Lias S G, Eds.; Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1987, p381

The Correlation between Thermochemistry and Kinetics in the Proton Transfer Reactions of Small Proton Bound Clusters

Feng Wanyong

(Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, OH 43210-1173, U.S.A.)

Abstract. The correlation between thermochemistry and kinetics in the proton transfer reactions of small proton bound clusters has been examined. The results show that these reactions with some neutral bases for the non-alkyl blocked proton bound clusters such as $(C_2H_5OH)_nH^+$ ($n=1-3$) and $(CH_3OH)_3H^+$ are intrinsically fast. The reactivity efficiencies are controlled by overall reaction free energy changes or equilibrium constants, rather than inhibited by the nature of transition state. Reaction entropy changes have the significant influence on reaction kinetics. A proton switch from the ionic center to the periphery between two intermediates, resulting in the evaporation directly of two or three solvent molecules, is proposed for the reactions of dimers and trimers. The reactivity efficiencies for the alkyl blocked dimers such as $(CH_3CN)_2H^+$, $(CH_3OCH_3)_2H^+$, $(CH_3COCH_3)_2H^+$ and $(CH_3COOCH_3)_2H^+$ are very low. These reactions are not controlled by overall reaction free changes or equilibrium constants.

Keywords: Proton bound cluster, Ion-molecule reaction, Reactivity efficiency, Overall reaction free energy changes $\Delta_r G_m^\ominus$